

①

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 f, 15/00
B 01 j, 11/84
C 07 c, 15/04
C 07 d, 27/76
C 07 c, 27/20

②

Deutsche Kl.:

12 o, 26/03
12 g, 11/84
12 o, 19/03
12 p, 2
12 o, 7/03

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1953 641

Aktenzeichen: P 19 53 641.5
Anmeldetag: 24. Oktober 1969
Offenlegungstag: 21. Januar 1971

Ausstellungspriorität: --

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 29. Oktober 1968

⑰

Land: Großbritannien

⑱

Aktenzeichen: 51232-68

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur Abtrennung von metallorganischen Verbindungen aus nicht-wäßrigen Lösungen

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: The British Petroleum Company, Ltd., London

Vertreter: von Kreisler, Dr.-Ing. Andreas, Patentanwalt, 5000 Köln

㉓

Als Erfinder benannt: Goldup, Alan, Byeflect; Westaway, Michael Thomas, Ottershaw; Walker, Geoffrey, West End, Woking; Surrey (Großbritannien)

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:
US-PS 2 867 626

DT 1953641

1953641

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH
KÖLN 1; DEICHMANNHAUS

Köln, den 22.10.1969
Kl/Ax/Hz

The British Petroleum Company Limited,
Britannic House, Moor Lane, London, E.C.2 (England).

**Verfahren zur Abtrennung von metallorganischen Verbindungen
aus nicht-wässrigen Lösungen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von metallorganischen Verbindungen aus Lösungen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln.

- 5 Es ist häufig erwünscht, metallorganische Verbindungen aus organischen Flüssigkeiten abzutrennen. Ein spezielles Beispiel hierfür ist der Fall, in dem diese Verbindungen als Katalysatoren bei der homogenen Katalyse verwendet werden. In gewissen Fällen ist das Reaktionsprodukt, das den Katalysator enthält, thermisch instabil, so daß die
- 10 Abtrennung im heißen Zustand nach Verfahren wie beispielsweise Destillation nicht anwendbar sind. Ferner sind metallorganische Verbindungen häufig sehr teuer, so daß eine Rückgewinnung nach einem Verfahren, das keinen Abbau zur Folge hat, besonders erwünscht ist.
- 15 Gegenstand des deutschen Patents (Patentanmeldung P 19 12 380.9) der Anmelderin ist ein Verfahren zur Abtrennung von Übergangsmetallkomplexen aus einem homogenen fließfähigen Gemisch des Komplexes. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch mit einer

009884/2259

Seite einer Cellulosemembran unter einem Druck in Berührung bringt, der höher^{ist/} als der Druck auf der anderen Seite der Membran, wobei die Druckdifferenz größer ist als der osmotische Druck des Systems.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß die Abtrennung unter Verwendung einer Siliconkautschukmembran erreicht werden kann.

10 Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Abtrennung von metallorganischen Verbindungen aus einer Lösung der Verbindungen in einem organischen Lösungsmittel nach einem Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Lösung mit einer Seite einer Siliconkautschukmembran unter einem Druck in Berührung bringt, der höher ist als der Druck auf der anderen Seite der Membran, wobei die Druckdifferenz größer ist als der osmotische Druck des Systems
15 und der Molekülquerschnitt der metallorganischen Verbindung größer ist als der Molekülquerschnitt der organischen Komponente, und die durch die Membran hindurchtretende organische Komponente auffängt, wobei das hindurchgetretene Material (nachstehend als Permeat bezeichnet) einen verringerten Gehalt an metallorganischer Verbindung hat.
20

Die Erfindung betrifft ferner ein kontinuierliches Verfahren zur homogenen Katalyse, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Kohlenwasserstoffkomponente und wahlweise eine andere organische Komponente, Wasserstoff und
25 Kohlenstoffoxyde in Gegenwart eines Koordinationskomplexes eines Übergangsmetalls umsetzt, wobei eine Lösung des Koordinationskomplexes im flüssigen Reaktionsgemisch gebildet wird, und den Koordinationskomplex in der oben beschriebenen Weise vom Reaktionsgemisch abtrennt.

30 Die Membran kann außerhalb der Reaktionszone angeordnet sein, wenn beispielsweise die Trennbedingungen, z.B. die Temperatur und/oder der Druck, sich von den Reaktionsbedingungen unterscheiden. Ferner können eine oder mehrere Trennstufen außer der Membrantrennung zwischen der Reak-

tionszone und einer außerhalb der Reaktionszone angeordneten Membrantrennstufe vorhanden sein.

- 5 Unter dem Ausdruck "metallorganische Verbindung" sind Verbindungen zu verstehen, die ein Metall und eine organische Komponente enthalten. Der Ausdruck ist nicht auf Komponenten beschränkt, die eine Metall-Kohlenstoff-Bindung enthalten. Das Metall kann ein Übergangsmetall, z.B. Nickel, Rhodium oder Vanadin, oder ein Nicht-Übergangsmetall, z.B. Aluminium, sein.
- 10 Der oben gebrauchte Ausdruck "organische Komponenten" bezeichnet Verbindungen, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und zusätzlich beliebige Verbindungen aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor enthalten können. Beispiele sind Alkohole, Aldehyde, Ketone, organische Säuren, Amine und Phosphine.
- 15

- Typische organische Komponenten, von denen die metallorganischen Verbindungen abgetrennt werden können, sind Heptaldehyd, Toluol, Benzol, Xylol, n-Hexan, n-Heptan, Butanol, Isopropylalkohol, Butylamin und Thiophen. Im allgemeinen
- 20 erwiesen sich die Siliconkautschukmembranen als durchlässiger für unpolare Lösungsmittel, z.B. Kohlenwasserstoffe, als für polare Lösungsmittel, z.B. Alkohole, von vergleichbarem Molekulargewicht und vergleichbarer Molekülgröße.

- 25 Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich besonders zur Abtrennung von Übergangsmetall-Koordinationskomplexen aus ihren Lösungen in organischen Lösungsmitteln, z.B. für die Abtrennung von Rhodiumkomplexen aus dem Reaktionsgemisch, das bei der Hydroformylierung von Olefinen entsteht.

- 30 Das Verfahren gemäß der Erfindung ist somit bei Systemen anwendbar, in denen die organischen Komponenten Alkene mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise 5 oder weniger C-Atomen im Molekül sind, in denen Wasserstoff und/oder Kohlenstoff oder Kohlendioxyd anwesend sein können, und in

- denen der Übergangsmetallkomplex ein oder mehrere Metalle der Gruppen VIII, VA und VIIA des Periodischen Systems enthält. Der Komplex kann auch wenigstens einen zweiblättrigen Liganden und einen zweizähnigen Liganden, die über
- 5 wenigstens ein Sauerstoffatom koordinieren, enthalten. Geeignet ist beispielsweise ein Gemisch, das das Reaktionsprodukt der Hydroformylierung eines niederen Olefins in Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthält. Ein
- 10 typischer Katalysator ist ein Rhodiumkomplex, der Tri-n-butylphosphin als zweiblättrige Komponente und Acetylacetonat als zweizähnige Komponente enthält, d.h. $\text{Rh}(\text{Bu}_3\text{P})\text{CO}(\text{acac})$. Die Produkte dieser Reaktion sind je nach der Katalysatorkonzentration Alkohole und/oder Aldehyde. Diese Reaktion wird in der deutschen Patentschrift
- 15 (Patentanmeldung P 18 12 504.7) der Anmelderin ausführlicher beschrieben. Geeignet ist ferner ein System, in dem ein niederes Olefin in Gegenwart eines mit Aluminiumdiäthyläthoxyd aktivierten Nickelacetylacetonatkomplexes dimerisiert wird.
- 20 Weitere typische Rhodiumkomplexe, die aus Lösungen in organischen Komponenten abgetrennt werden können, sind $\text{Rh}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CO}$ -Propionat, $\text{Rh}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{COCl}$, $\text{Rh}(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{COCl}$ und $\text{Rh}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{COCl}$, worin iPr ein Isopropylrest und Bu ein n-Butylrest ist.
- 25 Die Membranen können auch zur Abtrennung von Komplexen, die Nickel und Vanadin enthalten, z.B. der Ätioporphyrine, von Kohlenwasserstofflösungen wie Toluol verwendet werden.
- Die Siliconkautschukmembran kann nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Die Membran ist möglichst dünn, muß
- 30 jedoch genügend fest sein, um dem angewandten Druck zu widerstehen. Die Dicke kann 13 bis 380 μ betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 25,4 bis 127 μ .
- Die Membran kann, aber muß nicht unbedingt die Form einer Scheibe haben, jedoch muß die Form derart sein, daß die

5 Membran den Arbeitsbedingungen, denen sie ausgesetzt ist, insbesondere erhöhtem Druck widersteht. Um einen hohen Durchsatz zu erzielen, muß die größtmögliche Oberfläche der Membran, die erreichbar ist, den zu trennenden Komponenten dargeboten werden. Vor dem Gebrauch wird die Membran vorzugsweise vorbehandelt, indem sie in das zu trennende Einsatzmaterial getaucht wird.

10 Die Arbeitsbedingungen beim Verfahren gemäß der Erfindung hängen hauptsächlich von der Art und der Methode der Konditionierung der Membran sowie von den zu trennenden Komponenten ab. Die Hauptvariablen sind jedoch der Druck, die Temperatur und die Konzentration des Komplexes. Es wird angenommen, daß die Trennung stattfindet, weil kleine organische Komponenten durch die Labyrinthstruktur von
15 Siliconkautschukmembranen leichter diffundieren können als die sperrigen und möglicherweise steiferen metallorganischen Verbindungen. Demgemäß werden die besten Trennungen erreicht, wenn die metallorganische Verbindung im Vergleich zur organischen Komponente groß und sperrig ist.
20 Der Mindestquerschnitt des Moleküls der metallorganischen Verbindung sollte somit größer sein als der Mindestquerschnitt der organischen Verbindung und zweckmäßig größer als 8 Å, vorzugsweise größer als 10 Å sein. Je größer der Größenunterschied ist, um so besser ist die Trennung.
25 Zweckmäßig hat die metallorganische Verbindung einen um wenigstens 50% größeren Querschnitt als die organischen Komponenten. Vorzugsweise ist ferner das Molekül der metallorganischen Verbindung starrer als das der organischen Verbindung.

30 Der angewandte Druck kann zwischen einem Wert, der gerade über dem osmotischen Druck des Systems liegt, und etwa 280 atü liegen. Zweckmäßig liegt der angewandte Druck im Bereich von 7 bis 175 atü, vorzugsweise 35 bis 175 atü.

Die Arbeitstemperaturen liegen im Bereich von 0° bis 200°C.

Bevorzugt werden Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C.

Die Konzentration der metallorganischen Verbindung kann sehr gering sein, z.B. etwa 1 ppm, insbesondere bei Verwendung als homogener Katalysator, oder sie kann ziemlich
5 hoch sein und beispielsweise 10 Gew.-% betragen. Typisch ist eine obere Grenze von etwa 5 Gew.-%. Vorzugsweise liegt die Konzentration im Bereich von 1 bis 1000 Gew.-Teilen pro Million Gew.-Teile.

Bei der Abtrennung von Rhodiumkomplexen aus Hydroformylierungsprodukten werden Temperaturen bis etwa 150°C und
10 Konzentrationen bis 1 Gew.-% bevorzugt.

Die Erfindung wird nachstehend in Verbindung mit dem Strömungssystem und der Apparatur beschrieben, die in den Abbildungen dargestellt sind.

15 Fig. 1 zeigt schematisch das verwendete Hochdruckströmungssystem.

Fig. 2 zeigt als Seitenansicht und auseinandergezogen im Schnitt die Hochdruckzelle.

Bei der in Fig. 1 dargestellten Anordnung wurde das Einsatzmaterial bei Normaldruck von einem Vorratsbehälter 1, dem, falls erforderlich, trockener Stickstoff durch Leitung 8 zugeführt werden konnte, zugeführt. Das Einsatzmaterial wurde mit Hilfe einer hydraulischen Membranpumpe 2 komprimiert und der Zelle 3 zugeführt. Das durch die
20 Membran dringende Material verließ die Zelle zur Sammlung durch die Leitung 4. Das die Membran nicht durchdringende Material kehrte über ein Filzfilter 5 und ein Druckregelventil 6 zum Vorratsbehälter 1 zurück. Eine die Zelle umgehende Leitung 7, die ein bei 210 atü arbeitendes Rückschlagventil 9 enthielt, war vorgesehen. Die Drücke wurden
25 30 vom Manometer 10 abgelesen.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Zelle war eine Membran 11 von 7,0 cm Durchmesser auf einer Scheibe 12 aus gesinter-

tem nichtrostendem Stahl von 6 μ Porengröße angeordnet. Die Scheibe ruhte ihrerseits auf einer Grundplatte 13 aus nichtrostendem Stahl. Durch Einschrauben der Grundplatte in den Kopf 14 aus nichtrostendem Stahl wurde die Membran
5 gegen einen Dichtungsring 15 aus Nitrilkautschuk abgedichtet. Das Einsatzmaterial wurde durch eine Öffnung 16 von 1 mm Durchmesser so in die Zelle eingeführt, daß Turbulenz erzeugt wurde, und trat durch den Austritt 17 aus der Zelle aus. Das durch die Membran dringende Material wurde
10 im Gefäß 18 aufgefangen.

Das Fassungsvermögen der Zelle über der Membran betrug 3,5 ml. In einer Zelle der oben beschriebenen Art können auch andere Mischmethoden als die oben beschriebene angewandt werden. Geeignet ist beispielsweise ein magnetischer
15 Rührer. Der Druck kann auch in anderer Weise als oben beschrieben erzeugt werden, beispielsweise mit Stickstoff.

Fig. 3 zeigt eine aus nichtrostendem Stahl bestehende, mit Stickstoff unter Druck gesetzte 150 ml-Zelle, die aus drei Teilen besteht, nämlich dem Oberteil 2, der Grundplatte 7 und dem Zylinder 5. Diese Teile werden durch vier
20 Stäbe 4 zusammengehalten. Die Membran 10, die eine permeable Fläche von 11,4 cm² hat, liegt auf einer Sinterscheibe 11 aus nichtrostendem Stahl auf, die eine Porengröße von 6 μ und in die Grundplatte 7 eingelegt ist. Die
25 Membran 10 ist gegen den Zylinder 5 mit einer Dichtung 8 aus 1 mm starkem Polytetrafluoräthylen abgedichtet. Zur Abdichtung zwischen den Platten 2 und 7 und dem Zylinder 5 dienen Dichtungsringe 3 aus Nitrilkautschuk. Das Oberteil 2 enthält ein Rückschlagventil 1 und einen Anschluß
30 an eine Stickstoffquelle. Die Turbulenz in der Zelle wird mit dem Magnetrührer 6 aufrechterhalten.

Das Strömungssystem und die Vorrichtung, die vorstehend beschrieben wurden, wurden zur Untersuchung der Abtrennung eines Katalysatorkomplexes von seinem Reaktionsgemisch
35 verwendet. Die Bedingungen und erhaltenen Ergebnisse sind

009884/2259

in den folgenden Beispielen genannt. Bei diesen Untersuchungen wurden die Durchlaufmengen (DM) bestimmt, indem das Volumen des Permeats gemessen wurde, das während einer bekannten Zeit aufgefangen wurde. Der Metallgehalt der Permeate und Einsatzmaterialien wurden durch Röntgenstrahlenemission gemessen, so daß der Widerstand der Membran gegen den Durchtritt des Katalysators als Anteil der zurückgehaltenen Katalysatormenge (ZK) ausgedrückt werden konnte, wobei ZK das als Prozentsatz ausgedrückte Verhältnis des Unterschiedes zwischen dem Metallgehalt des Einsatzmaterials und dem Metallgehalt des Permeats zum Metallgehalt des Einsatzmaterials ist.

Beispiele 1 bis 5

Siliconkautschukmembranen, die von der Bell Medical Products Ltd, Slough Buckinghamshire, England, bezogen worden waren, wurden zur Abtrennung von $\text{Rh}(\text{Bu}_3\text{P})\text{COacac}$, worin acac Acetylacetonat bedeutet, aus Gemischen verwendet, die bei der bei 120°C und 56 atü durchgeführten Hydroformylierung von Propylen erhalten wurden. Das als leichte Enden (LE) bezeichnete erste Gemisch war das entpropenisierte Reaktionsprodukt. Das als schwere Enden (SE) bezeichnete zweite Gemisch bestand aus den leichten Enden, aus denen die niedrigsiedenden Bestandteile (unter 120°C siedend) durch Vakuumdestillation und Dünnschichtverdampfung in einem Rotationsverdampfer entfernt worden waren. Die schweren Enden enthielten 1 bis 2% leichte Enden.

Die Trennung wurde in der in den Abbildungen dargestellten Vorrichtung unter Verwendung von Siliconkautschukmembranen von 45 und 75 mm Durchmesser durchgeführt.

30

Beispiel 1

In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die Ergebnisse für Einsatzmaterialien genannt, die den Rhodiumkomplex in leichten Enden bzw. schweren Enden gelöst enthielten.

Tabelle 1

Einsatz: Leichte Enden

Katalysatorkonzentration 430 bis 680 ppm für 1
1028 bis 1060 ppm für 2

5 Temperatur 23 bis 25°C

Apparatur: Fig. 1 und 2

	Membran	Druck atü	Durchlaufmenge, l/Tag/dm ²	ZK, %
10	1	17,5	1,48	59-60
	Dicke der Membran	35	1,92	70-71
	0,108 mm	70	2,31	81
		105	2,43	83-85
		140	2,43	85-86
15	2	178	2,18	78
	Dicke der Membran	142	1,236	76
	0,127 mm	105	2,04	76
		70	1,845	74
		35	1,512	68

20 Tabelle 2

Einsatzmaterial: Schwere Enden

	<u>Membran</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
	Einsatzmaterial	SE 1	SE 2	SE 2	SE 3
25	Katalysatorkonzentration, ppm	11.000	2820	2820	924
	Zelle	Fig.1+2	Fig.3	Fig.1+2	Fig.3
	Druck, atü	105	6,3	105	28
	Durchlaufmenge, l/Tag/dm ²	0,098	0,044	0,197	0,029
	ZK, %	84	52-60	93	60

30 Die Membranen 3 und 4 hatten nach Angabe der Firma Bell Medical Products eine Dicke von 0,127 bis 0,203 mm. Die Membran 5 hatte eine Dicke von 0,284 mm und die Membran 6 eine Dicke von 0,102 mm.

Beispiel 2

Dieses Beispiel veranschaulicht den Einfluß einer Verdünnung mit Toluol und leichten Enden auf den Durchgang von schweren Enden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Apparatur: Fig. 1 und 2 (Membran 7); Fig. 3 (Membran 8)

Temperatur: 22°C

Membran	Schwere Enden	Katalysator- konzentration ppm	Druck atm	Verdünnung	Kin.Zähig- keit, cS	Durchlaufmenge, l/Tag/dm ²	ZK, %
						mittlere Gesamt- menge	
7	SE 2	2908		(Gew.-% Toluol)			
				0,6	2,43	0,186	0,186 93
Dicke 0,284 mm		2800	105	8,8	2,06	0,235	0,21 92
		2696		16,1	1,80	0,29	0,226 91
		2440		20,6	1,55	0,32	0,226 91
8	SE 3	924		(IE, Vol.-%)			
				0	11,50	0,027	0,027 59
Dicke 0,102 mm		872	28	10	6,97	0,044	0,04 42
		728		20	5,06	0,079	0,063 47
		644		31	3,33	0,097	0,067 39

009884/2259

1953641

Beispiel 3

Dieses Beispiel veranschaulicht den Einfluß einer Erhöhung der Temperatur auf die Katalysatorabtrennung von schweren Enden (SE 2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 genannt.

5

Tabelle 4

Apparatur: Fig. 3

Druck: 6,3 atü

Die Membran hatte nach Angabe von Bell Medical Products eine Dicke von 0,127 bis 0,203 mm.

10

Membran	Temp. °C	Kin.Zähigkeit cS	Durchlaufmenge l/Tag/dm ²	ZK, %
9	24	2,4	0,027	52,5
	50	1,4	0,064	45,5
	80	0,9	0,108	41,0

15

Beispiel 4

Dieses Beispiel veranschaulicht den Einfluß der Dicke der Membran und der Umkehrung auf die Durchlaufmenge und die zurückgehaltene Katalysatormenge. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 genannt.

Tabelle 5

Einsatzmaterial: Toluol/RhCO(Bu₃P)₃acac, Konzentration
720 bis 840 ppm

Temperatur: 23°C

5 Apparatur: Fig. 1 und 2 oder Fig. 3.

	Membran	Durchschnitt- liche Dicke, μ	Druck atü	Durchlauf- menge l/Tag/dm ²	ZK, %
10	10	81		1,28	62
	11	142		0,77	63
	11 (umgedreht)	142	6,3	0,71	66
	12	295	Fig.3	0,352	62
	12 (umgedreht)	295		0,347	64
15	13	127	35	2,182	82
	13 (umgedreht)	127		2,17	80
	14	208	Fig.2	1,39	84
	15	241		1,223	84,5
	16	305		0,96	83,5
20	13	127		2,794	82
	13 (umgedreht)	127	70	2,78	85
	14	208	Fig.2	1,762	84
	15	241		1,595	87
	16	305		1,287	85
25	13	127		3,234	82,5
	14	208	140	2,045	85
	16	305	Fig.2	1,448	87

Beispiel 5

Dieses Beispiel veranschaulicht die Abtrennung eines typischen Hydroformylierungskatalysators vom Reaktionsgemisch.

Druck: 105 atü

5

Einsatzmaterial: n-Heptaldehyd/RhCO(Bu₃P)acac

Temperatur: 29°C

Zelle gemäß Fig. 2

10	Membran	Durchlaufmenge	ZK, %
		l/Tag/dm ²	
	17		
	Durchschnittliche Dicke	0,734	88,5
	der Membran 0,19 mm		

009884/2259

BAD ORIGINAL JAMORO CAT.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von metallorganischen Verbindungen aus Lösungen der Verbindungen in einer organischen Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung mit einer Seite einer Siliconkautschukmembran unter einem Druck in Berührung bringt, der höher ist als der Druck auf der anderen Seite der Membran, wobei die Druckdifferenz größer ist als der osmotische Druck des Systems und der Molekülquerschnitt der metallorganischen Verbindung größer ist als der Molekülquerschnitt der organischen Komponente, und die durch die Membran hindurchtretenden organischen Komponenten auffängt, wobei das Permeat einen verringerten Gehalt an metallorganischer Verbindung aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung bei einer Temperatur von 0 bis 200°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer Membran, die eine Dicke im Bereich von 25,4 bis 127 μ hat, gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Druck bis 280 atü, vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 35 bis 175 atü gearbeitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit Lösungen gearbeitet wird, die eine Konzentration der metallorganischen Verbindung im Bereich von 1 ppm bis 5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 1000 ppm aufweisen.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Mindestquerschnitt des Moleküls der metallorganischen Verbindung größer ist als 8 Å.

009884/2259

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran vor dem Gebrauch einer Vorbehandlung durch Eintauchen in das zu trennende Gemisch unterworfen wird.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mit Ausgangslösungen gearbeitet wird, die einen Übergangsmetall-Koordinationskomplex als metallorganische Verbindung enthalten.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mit Lösungen gearbeitet wird, in denen der Komplex ein Metall der Gruppe VIII oder VIIA oder VA des Periodischen Systems enthält.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mit Lösungen gearbeitet wird, die einen Rhodiumkomplex als Metallkomplex enthalten.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mit Lösungen gearbeitet wird, die $\text{Rh}(\text{Bu}_3\text{P})\text{CO}(\text{acac})$ oder $\text{Rh}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{CO}$ -Propionat, worin Bu für n-Butyl und acac für Acetylacetonat steht, als Komplex enthalten.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mit Lösungen gearbeitet wird, die $\text{Rh}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{COCl}$, $\text{Rh}(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{COCl}$ oder $\text{Rh}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{COCl}$, worin Et ein Äthylrest, iPr ein Isopropylrest und Bu ein n-Butylrest ist, als Metallkomplex enthalten.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mit Lösungen gearbeitet wird, die Nickelacetylacetonat oder ein Nickel- oder Vanadin-Ätioporphyrin als Metallkomplex enthalten.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mit Gemischen gearbeitet wird, die Alkene mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül enthalten.

009884/2259

BAD ORIGINAL

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,
daß mit Gemischen gearbeitet wird, die aus dem Reak-
tionsprodukt der Hydroformylierung eines niederen Ole-
fins in Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasserstoff beste-
5 hen.
16. Kontinuierliches Verfahren zur homogenen Katalyse, da-
durch gekennzeichnet, daß man einen Kohlenwasserstoff
in Gegenwart eines Koordinationskomplexes eines Über-
gangsmetalls umsetzt, wobei eine Lösung des Koordina-
tionskomplexes im flüssigen Reaktionsgemisch gebildet
10 wird, und den Koordinationskomplex nach dem Verfahren
gemäß Anspruch 1 bis 15 vom Reaktionsgemisch abtrennt.

009884/2259

JANUARY 1962

This Page Blank (uspto)

FIG.1.

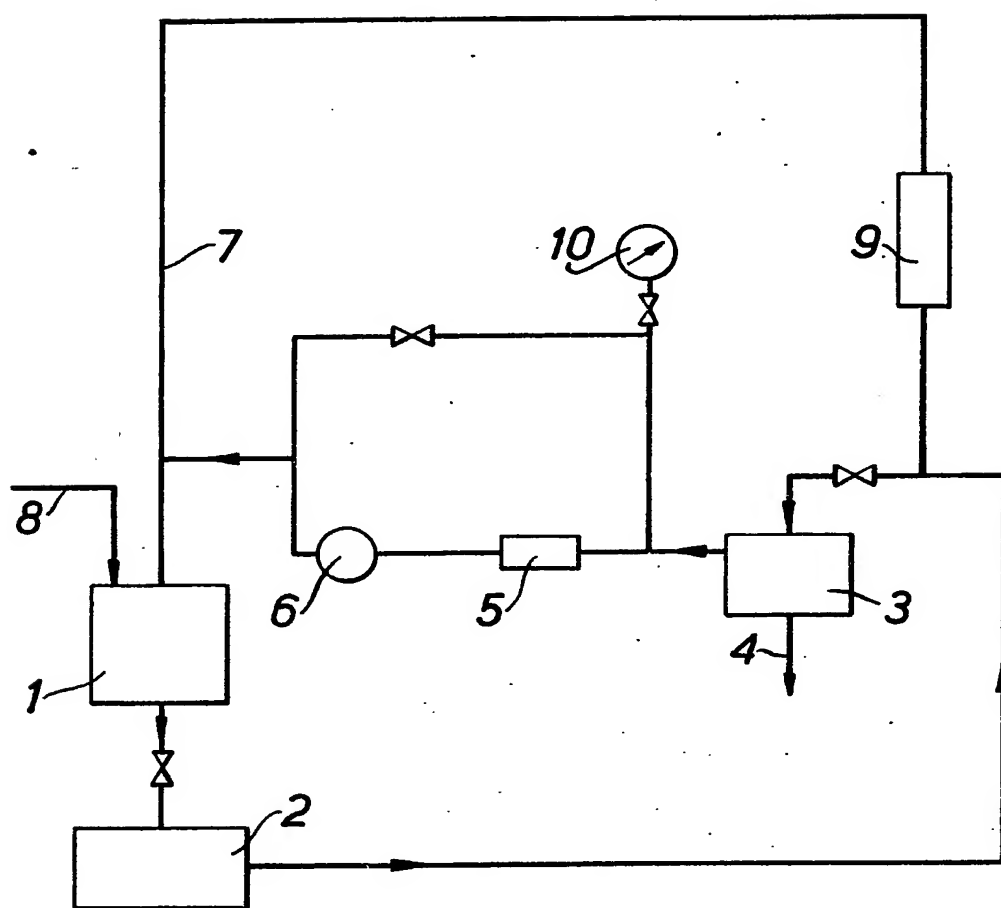
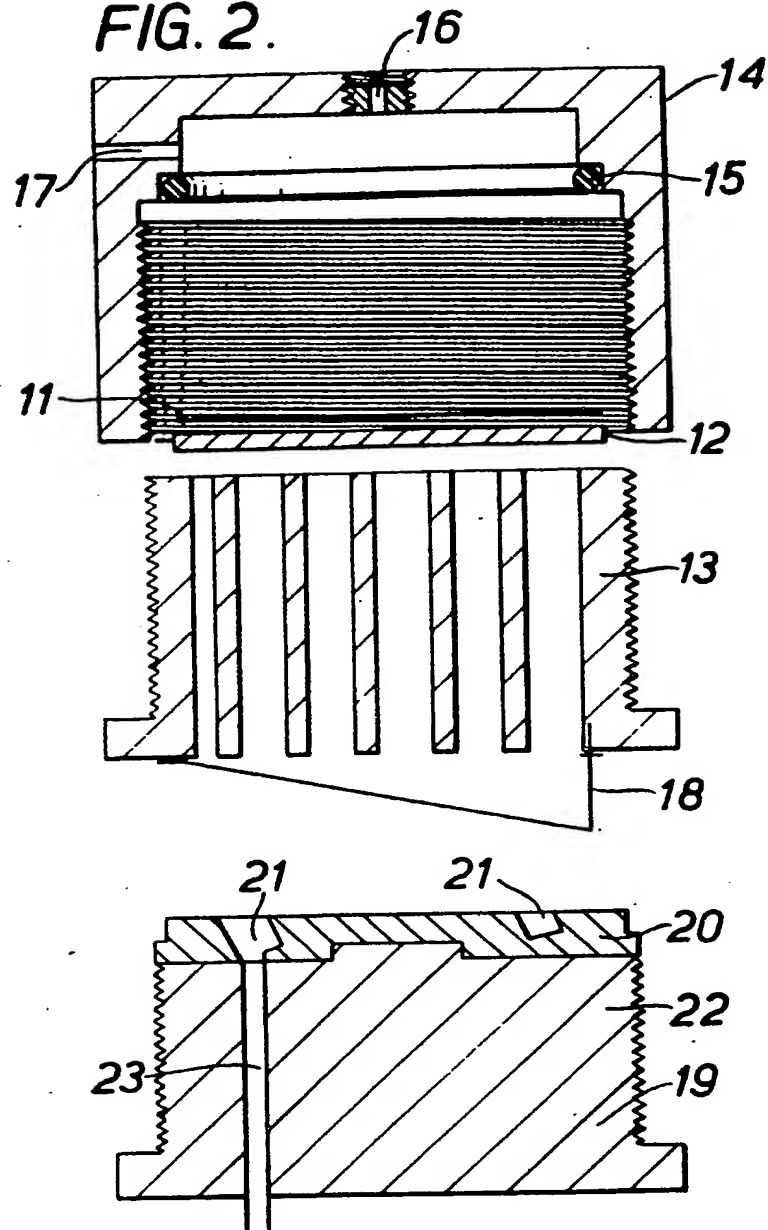
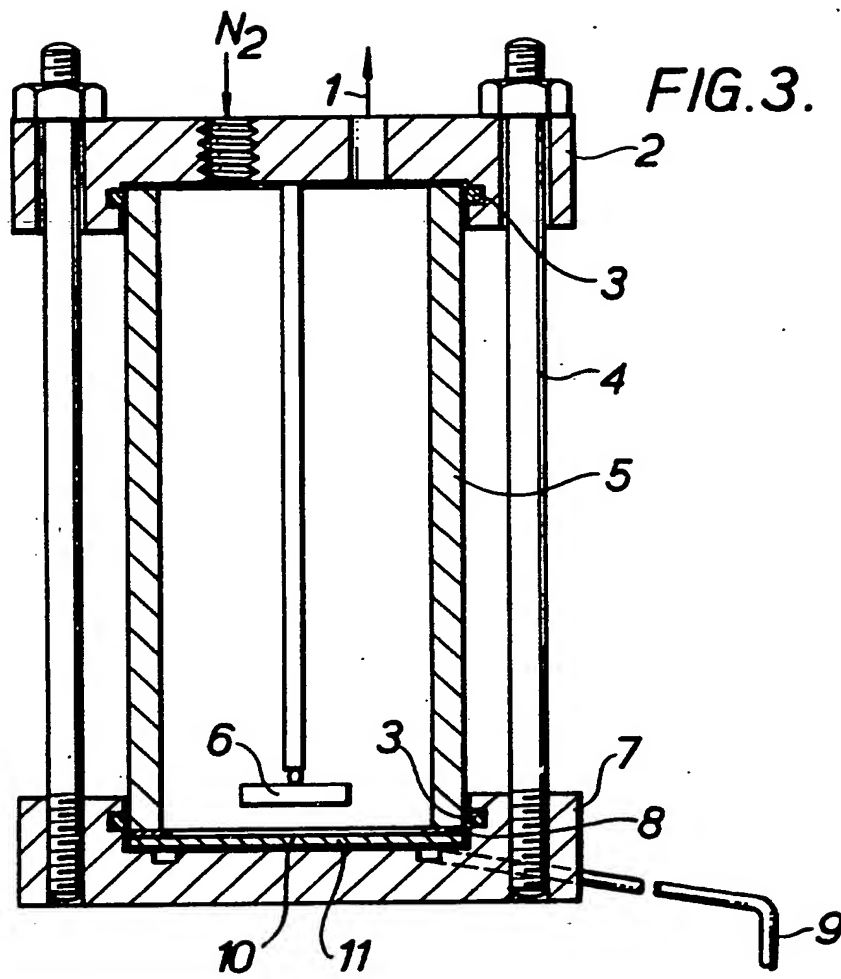


FIG. 2.





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (usp⁺